

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 09 g, 1/02

52

Deutsche Kl.: 22 h2, 1/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 126 161

Aktenzeichen: P 21 26 161.0

Anmeldetag: 26. Mai 1971

Offenlegungstag: 9. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 2. Juni 1970

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 47435-70

54

Bezeichnung: Festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel

Zusatz zu: —

61

Ausscheidung aus: —

62

Anmelder: Lion Fat & Oil Co. Ltd., Tokio

71

Vertreter gem. § 16 PatG: Henkel, G., Dr., Patentanwalt, 7570 Baden-Baden;
Henkel, W.-D., Dr.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Susuki, Rinnosuke, Tokio; Hoshi, Hiroshi, Narashino, Chiba;
Abe, Kaname, Musashino, Tokio; Saito, Jiro, Tokio;
Toyoda, Toshisaburo, Chiba, Chiba; Fuchibe, Nobutoshi, Yokohama;
Kanagawa (Japan)

56

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:
DT-AS 1 293 378
DT-OS 1 519 409

DT 2 126 161

Patentanwalt

Dr. phil. G rhard Henk l

D - 757 Baden-Baden Balg

Waldgasse 20

Tel.: (07 221) 63427

Telegr.-Adr.: Ellipsoid Baden-Baden

2126161

Pat ntnawält

Dr. rer. nat. Wolf-Di t r Henkel

Dipl.-Ing. Ralf M. Kern

Dr. rer. nat. Lothar Feller

D-8 München 90

Eduard-Schmid-Str. 2

Tel.: (0811) 663197

Telegr.-Adr.: Ellipsoid München

Telex: _____

Unser Zeichen: Dr.F./sl.

26. Mai 1971

Betrefft: Lion Fat & Oil Co., Ltd.
Tokio, Japan

Festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel

Die Erfindung betrifft ein neuartiges, festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel, das im wesentlichen aus einem oberflächenaktiven Mittel, einer wasserlöslichen, hochmolekularen Substanz und einem kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoff besteht.

Es ist bekannt, Putzzeug durch Imprägnieren von Schwammtüchern, Nylontüchern und dergleichen mit einem Wasch- und Reinigungsmittel bzw. Putzmittel herzustellen. Das bekannte, mit einem Wasch- und Reinigungsmittel bzw. Putzmittel imprägnierte Putzzeug krankt jedoch daran, daß das darin enthaltene Wasch- und Reinigungsmittel bzw. Putzmittel durch mehrmaligen Gebrauch des Putzzeugs aufgebraucht wird und somit die Lebensdauer des Putzzeugs sehr kurz ist.

Erfindungsgemäß wird ein neuartiges, festes Wasch- und Reinigungsmittel geschaffen, das einerseits ein gummi-

109850/1835

oder schwammartiges Aussehen aufweist und das sich andererseits völlig anders anfühlt als übliche feste Seife oder ein festes synthetisches Putz- oder Reinigungsmittel.

Das Wasch- und Reinigungsmittel gemäß der Erfindung läßt sich gleichzeitig in Form eines dauerhaften Putzzeugs oder Aufwischlappens handhaben, wobei es seine Reinigungskraft entfaltet, bis seine (äußere) Form abgenutzt ist. Das Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß der Erfindung besitzt ein schwamm- oder gummiartiges Aussehen und zeigt die Form und Gestalt eines handelsüblichen Schwamm-, Nylon- oder Wischtuchs. Erfindungsgemäß wird somit ein Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel geschaffen, dessen reinigungsaktive Bestandteile per se das geschilderte Aussehen und die erwähnte Form besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel, das aus 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, eines oberflächenaktiven Mittels, 5 bis 80, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, einer wasserlöslichen, hochmolekularen Substanz, 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-%, eines kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoffs und 5 bis 70 Gew.-% Wasser besteht.

Die Herstellung eines festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels gemäß der Erfindung geschieht wie folgt: Ein oberflächenaktives Mittel, eine wasserlösliche, hochmolekulare Substanz und Wasser werden miteinander durch Kneten gemischt und, erforderlichenfalls, durch

Erwärmen auf eine Temperatur von 50° bis 60° C vollständig gelöst. Die erhaltene Lösung wird hierauf mit einem kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoff gemischt und gründlich durchgeknetet. Indem man das durchgeknetete Gemisch nun in die gewünschte Form bringt und stehenläßt, erhält man ein festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel der gewünschten Form. Andererseits kann man das durchgeknetete Gemisch auch ohne Verwendung irgendeiner Form auf einer flachen Unterlage ausstreichen und liegenlassen und schließlich ein festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel der gewünschten Größe aus dem ganzen Stück ausschneiden.

Im Falle, daß als kaum wasserlöslicher, anorganischer Füllstoff ein bei seiner Zersetzung ein Gas entbindendes anorganisches Salz, wie CaSO_3 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und dergleichen, verwendet wird, läßt sich mit Hilfe des bei der Zersetzung des anorganischen Füllstoffs während des Knetens und/oder Stehenlassens des Gemisches entbundenden Gases ein schwammartiges, festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel herstellen.

Andere Verfahren zur Herstellung eines schwammartigen, festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels bestehen beispielsweise darin, daß man zum Zeitpunkt der Ausformung des durchgekneteten Gemisches ein Gas, wie Luft, Stickstoff, gasförmiges Kohlendioxid und dergleichen, einbläst oder darin, daß man ⁱⁿ das Gemisch gleichzeitig ein Treibmittel, wie Diazoaminobenzol, einknetet und das erhaltene Gemisch, je nach Bedarf, unter Erwärmen ausformt.

Dem erfindungsgemäß verwendbaren oberflächenaktiven Mittel sind nicht notwendigerweise Grenzen gesetzt; vor-

-4-

zugsweise werden jedoch im Hinblick auf die erfindungsgemäß zu lösende Aufgabe, oberflächenaktive Mittel mit relativ hoher Reinigungswirkung bzw. -kraft verwendet. Unter diesen Gesichtspunkten sind Substanzen, wie $C_8 - C_{18}$ Alkylbenzolsulfonate, in welchen der Alkylrest 8 - 18 Kohlenstoffatome aufweist; $C_8 - C_{22}$ Fettalkoholsulfate; $C_8 - C_{22}$ α -Olefinsulfonate; $C_8 - C_{22}$ Paraffinsulfonate und dergleichen besonders zweckmäßig; geeignet sind auch Substanzen, wie Alkylphenolpolyoxyäthylensäther (mit 6 - 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest) und Fettsäureester von Polyäthylenglykol (mit 8 - 22 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest).

Zur Herstellung von Wasch-, Reinigungs- oder Putzmitteln mit keimtötenden Eigenschaften und/oder mit der Wäsche Weichheit verleihenden Eigenschaften können kationische oberflächenaktive Mittel, wie $C_8 - C_{22}$ Alkyldimethylbenzylammonium und dergleichen, und amphotere oberflächenaktive Mittel, wie $C_8 - C_{22}$ Alkyl- β -alanine und dergleichen, entweder als solche oder in Kombination mit anderen oberflächenaktiven Mitteln verwendet werden.

Bei den erfindungsgemäß verwendbaren, wasserlöslichen, hochmolekularen Substanzen handelt es sich beispielsweise um Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von mehr als 80 % und einem Molekulargewicht von etwa 800 - 3000; Polyvinylpyrrolidon, Natriumcarboxymethylzellulose, Gummi arabikum, Natriumalginat, Stärke und dergleichen.

Als kaum wasserlöslicher, anorganischer Füllstoff kann

-5-

109850/1835

-5-

erfindungsgemäß CaSO_3 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CaSO_4 , Siliziumdioxid, Talkum, Kiesel sand, Ton und dergleichen verwendet werden.

Erforderlichenfalls kann eine geeignete Menge an anderen Zusätzen mit verwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Natriumborat, Natrium-silikat und Äthanolamid als "Berührungsmodifizierungsmittel" zum Zwecke einer geeigneten Modifizierung des "Sich-Anfühlers" der Oberfläche des festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels, Glyzerin, Äthylenglykol, Polyäthylenglykol und dergleichen zum Zwecke einer Verhinderung des Verdampfens des an der Oberfläche des festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels enthaltenen Wassers; Färbemittel, Parfum, Zusätze, wie beispielsweise Polyphosphate, für sogenannte Hochleistungswasch- und Reinigungsmittel sowie weitere übliche bekannte Zusätze.

Im folgenden werden Beispiele für die Verwendbarkeit der festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß der Erfindung angegeben. Im Falle, daß dem festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß der Erfindung eine Form, entsprechend einem handelsüblichen Schwamm- oder Wischtuch gegeben wurde, eignet es sich zum Abwaschen von Geschirr, Küchengeräten und dergleichen. Beim bloßen Tränken mit Wasser oder heißem Wasser läßt sich ein solches Reinigungsmittel in Form eines Spülmittelschaum enthaltenden Schwammes verwenden. Obwohl sich das feste Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß der Erfindung beim Gebrauch nach und nach auflöst, ist der darin enthaltene, kaum wasser-

-6-

-6-

lösliche, anorganische Füllstoff so feinteilig, daß er ohne Rückstand vollständig in/^{Wasser}dispersiert wird. Folglich kann also das Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß der Erfindung ohne Beeinträchtigung seiner Wirksamkeit bis zuletzt verwendet werden. Darüber hinaus kann es, wenn seine Verwendung unterbrochen wird, durch bloßes Ausquetschen oder -drücken des darin enthaltenen Wassers und erforderlichenfalls durch Trocknen in einen lagerfähigen und wieder verwendbaren Zustand gebracht werden. Derartig geformte Wasch- oder Reinigungsmittel können schließlich auch noch zum Händewaschen oder zum Waschen des Körpers verwendet werden.

Zu gummiartigen Stücken ausgeformte Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß der Erfindung können in gleicher Weise wie übliche feste Seife oder Toilettseife verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Durch 20 bis 40-minütiges Rühren bei einer Temperatur von 50° bis 80° C wurden die im folgenden angegebenen Bestandteile (in den angegebenen Mengen) gleichmäßig zu einem Gemisch vereinigt.

Natriumdodecylbenzolsulfonat	20 %
Polyvinylalkohol	10 %
Wasser	30 %
Calciumsulfid	30 %
Glycerin	10 %

-7-

109850/1835

Indem man das erhaltene, hochviskose, verschäumbare Reaktionsprodukt in eine geeignete Form goß und stehenließ, wurde ein leichtes, elastisches, aufgeschäumtes und festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel mit einem Wassergehalt von 30 % erhalten.

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 geschilderten Weise wurde aus den folgenden Bestandteilen:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	10 %
Polyvinylalkohol	5 %
Wasser	70 %
Calciumsulfid	15 %

ein verschäumtes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt, dessen Eigenschaften den Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels von Beispiel 1 entsprach.

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 geschilderten Weise wurde unter Verwendung der folgenden Bestandteile:

C ₁₆₋₁₈ - α -Olefinsulfonat, Natriumsalz	40 %
Polyvinylalkohol	5 %
Wasser	10 %
Calciumsulfid	25 %
Polyäthylenglykol	10 %

ein verschäumtes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt, dessen Eigenschaften den Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels von Beispiel 1 entsprachen.

Beispiel 4

In der in Beispiel 1 geschilderten Weise wurde aus den folgenden Bestandteilen:

Natriumlaurylsulfat	20 %
Polyvinylalkohol	15 %
Wasser	30 %
Calciumcarbonat	35 %

ein verschäumtes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt, dessen Eigenschaften den Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels gemäß Beispiel 1 entsprachen.

Beispiel 5

In der in Beispiel 1 geschilderten Weise wurde aus den folgenden Bestandteilen:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	10 %
Natriumcarboxymethylzellulose	5 %
Wasser	30 %
Calciumsulfid	50 %
Natriumsilikat	5 %

ein verschäumtes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt, dessen Eigenschaften den Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels gemäß Beispiel 1 entsprachen.

Beispiel 6

Durch 20 bis 30-minütiges Rühren bei einer Temperatur von 50° bis 80° C wurde aus den folgenden Bestandteilen (in den angegebenen Mengen):

-9-

Natriumdodecylbenzolsulfonat	20 %
Polyvinylalkohol	10 %
Wasser	30 %
Calciumsulfat	40 %

ein Gemisch hergestellt. Indem man das erhaltene, hochviskose, nicht-verschäumbare Reaktionsprodukt in eine geeignete Form eingoß und stehenließ, wurde ein leichtes, elastisches und festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel erhalten.

Indem man in das erhaltene Gemisch zur Aufschäumung N_2 einblies, konnte ein Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel mit Schaumstruktur erhalten werden.

Die Eigenschaften der erhaltenen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel entsprachen den Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels von Beispiel 1.

Beispiel 7

In der in Beispiel 6 geschilderten Weise wurde aus den folgenden Bestandteilen:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	20 %
Polyvinylalkohol	10 %
Wasser	10 %
Calciumsulfat	50 %
Glycerin	10 %

ein festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt.

Im Falle, daß das erhaltene Gemisch durch Einblasen von Luft aufgeschäumt wurde, wurde ein Wasch-, Reinigungs-

-10-

oder Putzmittel mit Schaumstruktur erhalten.

Die Eigenschaften der erhaltenen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel entsprachen den Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels von Beispiel 1.

Beispiel 8

In der in Beispiel 6 geschilderten Weise wurde aus den folgenden Bestandteilen:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	30 %
Polyvinylalkohol	10 %
Wasser	15 %
Siliziumdioxid	40 %
Natriumsilikat	5 %

ein festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt.

Im Falle, daß das erhaltene Gemisch durch Einblasen von Dampf aufgeschäumt wurde, wurde ein Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel mit Schaumstruktur erhalten.

Die Eigenschaften der erhaltenen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel entsprachen den Eigenschaften der Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel von Beispiel 7.

Beispiel 9

In der in Beispiel 6 geschilderten Weise wurde aus den folgenden Bestandteilen:

Polyvinylalkohol	10 %
Wasser	40 %
Natriumtripolyphosphat	20 %
Äthylenglykol	10 %

ein festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt.

Beispiel 10

In der in Beispiel 6 beschriebenen Weise wurde aus den folgenden Bestandteilen:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	10 %
Natriumcarboxymethylzellulose	15 %
Wasser	5 %
Calciumsulfat	70 %

ein festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel hergestellt.

Beispiel 11

Die jeweilige Schaumbildungsfähigkeit der festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß den Beispielen 1, 3, 4 und 6 wurden im Vergleich zu üblicher Toilettenseife von 20 Versuchspersonen (10 männliche Versuchspersonen, 10 weibliche Versuchspersonen) ermittelt. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle

	Anzahl der Versuchspersonen, die das Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß der Erfindung als besser bezeichneten	Anzahl der Versuchspersonen, die übliche Toilettenseife als besser bezeichneten	Anzahl der Versuchspersonen, die keinen Unterschied feststellen konnten
Produkt von Beispiel 1	15	0	5
Produkt von Beispiel 3	13	0	7
Produkt von Beispiel 4	12	0	8
Produkt von Beispiel 6	8	1	11

109850/1835

Patentansprüche

1. Festes Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel, bestehend aus 5 bis 50 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels, 5 bis 80 Gew.-% einer wasserlöslichen, hochmolekularen Substanz, 5 bis 80 Gew.-% eines kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoffs und 5 bis 70 Gew.-% Wasser.
2. Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als oberflächenaktives Mittel ein Alkylbenzolsulfonat mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; ein C_8 bis C_{22} Fettalkoholsulfat; ein C_8 bis C_{22} α -Olefinsulfonat; ein C_8 bis C_{22} Paraffinsulfonat; einen Alkylphenolpolyoxyäthylenäther mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; einen Fettsäureester von Polyäthylenglykol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest; ein C_8 bis C_{22} Alkyldimethylbenzylammonium oder ein C_8 bis C_{22} Alkyl- β -alanin; als wasserlösliche, hochmolekulare Substanz einen Polyvinylalkohol, ein Polyvinylpyrrolidon, eine Natriumcarboxymethylzellulose, Gummi arabikum, Natriumalginat oder Stärke; und als kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoff $CaSO_3$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, Siliziumdioxid, Talkum, Kieselsand oder Ton enthält.
3. Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 40 Gew.-% oberflächenaktives Mittel, 5 bis 15 Gew.-% an der wasserlöslichen, hochmolekularen Substanz und 15 bis 70 Gew.-% an dem kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoff enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines festen Wasch-, Reinigungs- oder Putzmittels gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 50 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels und 5 bis 80 Gew.-% einer wasserlöslichen, hochmolekularen Substanz in 5 bis 70 Gew.-% Wasser löst, daß man die erhaltene Mischung (unter Bildung eines einheitlichen Gemisches) gründlich rührt und knetet und daß man 5 bis 80 Gew.-% eines kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoffs gründlich in das erhaltene einheitliche Gemisch einknetet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenaktive Mittel in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, die wasserlösliche, hochmolekulare Substanz in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-% und den kaum wasserlöslichen, anorganischen Füllstoff in einer Menge von 15 bis 70 Gew.-% verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als oberflächenaktives Mittel ein Alkylbenzolsulfonat mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; ein C_8 bis C_{22} Fettalkoholsulfat; ein C_8 bis C_{22} α -Olefinsulfonat; ein C_8 bis C_{22} Paraffinsulfonat; einen Alkylphenolpolyoxyäthylenäther mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; einen Fettsäureester von Polyäthylenglykol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest; ein C_8 bis C_{22} Alkyldimethylbenzylammonium oder ein C_8 bis C_{22} Alkyl- β -alanin; als wasserlösliche, hochmolekulare Substanz einen Polyvinylalkohol, ein Polyvinylpyrrolidon, eine Natriumcarboxymethylzellulose, Gummi arabikum, Natriumalginat oder Stärke; und als kaum wasserlösli-

chen, anorganischen Füllstoff CaSO_3 , CaSO_4 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Siliziumdioxid, Talkum, Kieselsand oder Ton verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mit Hilfe eines darin enthaltenen Treibmittels gegebenenfalls unter Erwärmen oder durch Einblasen eines Gases verschäumt wird.

=====

